

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720131150108

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

4-乙烯基吡啶修饰的磁性复合微球的制备、
性能及其应用研究

Preparation, Performance and Application of the Magnetic
Composited Microspheres Modified by 4-Vinyl Pyridine

吴悦广

指 导 教 师 : 曾碧榕 副教授

戴李宗 教 授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下, 独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为()课题(组)的研究成果, 获得()课题(组)经费或实验室的资助, 在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

表面功能化是材料改性方法之一，不仅可以丰富磁性复合微球的结构，还可以实现具有某种特殊官能团的有机物与无机磁性材料的杂化，进而获得更多的优异性能，形成一种综合性能优越的多功能材料。近年来，磁性微球的表面功能化及其应用研究成为纳米技术领域的一个研究热点，其中，表面功能基团的选择、影响因素探讨、机理研究以及磁性复合微球的应用研究等工作内容具有十分重要的理论指导意义和实际应用价值。

本文采用 4-乙烯基吡啶（4-VP）改性 Fe_3O_4 基磁性微球，分别通过溶剂热法和乳液聚合法合成出两种不同的磁性复合微球，即具有介孔结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 复合微球和具有 Janus 结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 复合微球；并通过 TEM、SEM、XRD、TGA、VSM、IR、EDS 等技术方法表征了所制备微球的结构和性质；并通过进一步的负载和调控，制备出具有吸附性能和催化性能的纳米杂化材料。论文主要包括两个部分工作，具体如下：

（1）采用溶剂热法，以 4-VP 为结构诱导剂，通过 4-VP 对 Fe_3O_4 晶核生长的抑制以及诱导自组装作用，合成所需结构的介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球，提升比表面积。探究了 4-VP 和反应时间对实验产物介孔性能的影响，提出反应机理。并研究实验合成的不同形貌介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球对阴离子染料刚果红染料的吸附性能和吸附机理。

（2）采用乳液聚合法，通过二次投料的方式，以 Fe_3O_4 为磁性基质，以 4-乙烯基吡啶和苯乙烯 St 为共聚单体，以十二烷基硫酸钠 SDS 作为反应时的表面活性剂，合成出具有 Janus 结构的中空磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 。最后以该材料为 Au 纳米催化剂的载体对其进行有效负载，制得 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 复合催化材料，测定其对 4-硝基苯酚还原反应的催化性能。

关键词：表面功能化；磁性复合微球；4-乙烯基吡啶；结构诱导剂；吸附性能；

催化性能

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Surface functionalization can enrich the structure and properties of magnetic composite microspheres (MCMs), and achieve hybridization between organic species with special functional group and inorganic magnetic material. Usually the MCMs possess diverse performance and become a kind of multi-functional material which has a promising application in many fields. Due to excellent performance, MCMs have attracted much interest in recent years.

In this article, we modified Fe_3O_4 magnetic microspheres with 4-vinyl pyridine (abbrev. 4-VP) to prepare porous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs with different morphologies. Consequently, we applied kinds of techniques, such as TEM, SEM, XRD, TGA, VSM, IR, EDS and so on, to conduct the structural and chemical characterizations. Finally, we tested its adsorption and catalytic properties. The main research included two parts.

(1) Porous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ MCMs were prepared by solvothermal method, where 4-VP was chosen as structure inducer. The addition of 4-VP can not only inhibit the growth of nanocrystal nucleus during the solvothermal process, but also induce the assembly of nanocrystal nucleus to construct porous microspheres with regular morphology. IR and EDS characterizations indicated that 4-vinyl pyridine polymerized on the surface of Fe_3O_4 porous nanospheres. The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ MCMs possessed a good surface area and pore distribution as well as adsorption capacity, which indicating that the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ MCMs were suitable to be applied in the removal of Congo red from water. The adsorption isotherm of Congo red on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ MCMs fitted well with the Langmuir adsorption model.

(2) Janus MCMs of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ were prepared via emulsion polymerization with a secondary feeding method, in which Fe_3O_4 as a magnetic substrate, 4-VP and styrene as reactive monomers, SDS as a reactive surfactant. And

then, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ nanospheres were used as a carrier to load Au particles. The prepared $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs showed a good catalytic property in the reduction of 4-nitrophenol.

Keywords: surface functionalization; MCMs; 4-vinyl pyridine; structure inducer; adsorption performance; catalytic performance

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 磁性复合微球概述	1
1.1.1 磁性复合微球的定义.....	1
1.1.2 磁性复合微球的分类.....	2
1.2 磁性复合微球的制备.....	3
1.2.1 磁性基质的制备	3
1.2.2 磁性复合微球的制备方法	6
1.3 磁性复合微球的应用	9
1.3.1 在催化领域的应用.....	10
1.3.2 在环境工程领域的应用.....	11
1.3.3 在生物医学领域的应用.....	13
1.4 磁性复合微球形貌的可控研究	15
1.4.1 制备方法对磁性复合微球形貌的调控.....	16
1.4.2 动力学因素对磁性复合微球形貌的调控.....	17
1.5 本论文工作思路	19
参考文献	21
第二章 介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球及其吸附性能的研究....	29
2.1 引言.....	29
2.2 实验部分	30
2.2.1 试剂与设备	30
2.2.2 介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球的制备	31

2.2.3 测试表征方法	32
2.3 结果与讨论	33
2.3.1 介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球的表征	33
2.3.2 水热制备介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球形成机理探讨	41
2.3.3 介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P4VP}$ 磁性复合微球吸附性能的研究	43
2.4 本章小结	47
参考文献	49
第三章 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$磁性复合微球及催化性能研究..	52
3.1 引言	52
3.2 实验部分	53
3.2.1 试剂与仪器	53
3.2.2 油酸改性的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备	55
3.2.3 Janus 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 中空磁性复合微球的制备	55
3.2.4 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 磁性复合微球的制备	56
3.2.5 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 磁性复合微球催化性能的测试	56
3.2.6 测试表征方法	57
3.3 结果与讨论	57
3.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 磁性复合微球的表征	57
3.3.2 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 磁性复合微球的表征	61
3.3.3 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ 磁性复合微球催化性能的研究	62
3.4 本章小结	65
参考文献	66
第四章 全文总结	68
硕士期间发表的论文与专利	70

致谢.....	72
---------	----

厦门大学博士论文摘要库

Table of Contents

Abstract	I、 III
Chapter1 Introduction.....	1
1.1 Overview of MCMs.....	1
1.1.1 Definition.....	1
1.1.2 Classification	2
1.2 Synthesis.....	3
1.2.1 The Preparation of Magnetic Matrix.....	3
1.2.2 The Preparation Method of MCMs.....	6
1.3 Application of MCMs	9
1.3.1 The Application in the Field of Catalyst.....	10
1.3.2 The Application in the Field of Water-treatment.....	11
1.3.3 The Application in the Field of Biomedical Materials.....	13
1.4 Morphology Control.....	15
1.4.1 Morphology Control of MCMs via Preparation Methods.....	16
1.4.2 Morphology Control of MCMs via Dynamic Factors	17
1.5 Proposal.....	19
References	21
Chapter2 The Preparation and Adsorption Performance of Porous Fe₃O₄@P4VP MCMs	29
2.1 Introduction	29
2.2 Experimental.....	30
2.2.1 Reagents and Instruments.....	30
2.2.2 Synthesis.....	31

2.2.3 Characterization	32
2.3 Results and Discussions	33
2.3.1 Characterization of Fe_3O_4 MCMs	33
2.3.2 Formation Mechanism of Fe_3O_4 MCMs	41
2.3.3 Adsorption of Congo Red on Fe_3O_4 MCMs	43
2.4 Conclusions	47
References	49
Chapter3 The Preparation and Performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs.....	52
3.1 Introduction	52
3.2 Experimental.....	53
3.2.1 Reagents and Instruments.....	53
3.2.2 Synthesis of OA- Fe_3O_4	55
3.2.3 Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs.....	55
3.2.4 Synthesis of Au/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs	56
3.2.5 Catalytic Performance Test.....	56
3.2.6 Characterization	57
3.3 Results and Discussions	57
3.3.1 Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$	57
3.3.2 Characterization of Au/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$	61
3.3.3 Catalytic Performance of Au/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P}(\text{St-co-4-VP})$ MCMs	62
3.4 Conclusions	65
References.....	66
Chapter4 Summary	68
Achievements	70

Acknowledgement.....	72
-----------------------------	-----------

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.